

DERWENT-ACC-NO:

1973-06909U

DERWENT-WEEK:

197306

COPYRIGHT 2007 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Dielectric oxide layer of non-electrolyte condenser -- formed by anodic oxidation combined with uv irradiation

PATENT-ASSIGNEE: BOSCH GMBH ROBERT[BOSC]

PRIORITY-DATA: 1971DE-2135004 (July 14, 1971)

PATENT-FAMILY:

| PUB-NO | PUB- DATE | LANGUAGE | PAGES | MAIN-IPC |
|---------------|----------------------|-----------------|--------------|-----------------|
| DE 2135004 A | N/A | 000 | N/A | |

INT-CL (IPC): H01G009/00

ABSTRACTED-PUB-NO: DE 2135004A

BASIC-ABSTRACT:

Continuous oxide coating free of gaps is obtained by forming it in an electrolyte under a potential corresponding to about 80% of the potential normally required for the formation of an oxide layer, but in combination with u.v. irradiation ($\lambda < 365 \text{ m } \mu$). Metals suitable for anodic oxidation by this method are Al, Ti, Zr, Hf, Nb and Ta; they can be supported by glass, thin-layer ceramics or aluminium sheet. A sufficient dielectric layer may have a thickness of 250 angstroms only.

TITLE- DIELECTRIC OXIDE LAYER NON ELECTROLYTIC CONDENSER
TERMS: FORMING ANODE OXIDATION COMBINATION ULTRAVIOLET
IRRADIATE

DERWENT-CLASS: L03 V01 X12

CPI-CODES: L03-B03B;

(5)

Int. Cl.:

H 01 g, 9/00

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



(52)

Deutsche Kl.: 21 g, 10/03

(10)

Offenlegungsschrift 2 135 004

(11)

Aktenzeichen: P 21 35 004.9

(21)

Anmeldetag: 14. Juli 1971

(22)

Offenlegungstag: 25. Januar 1973

(43)

Ausstellungsriorität: —

(30)

Unionspriorität

(32)

Datum: —

(33)

Land: —

(31)

Aktenzeichen: —

(54)

Bezeichnung:

Verfahren zur Verbesserung von dielektrischen Schichten
für elektrische Nichtelektrylkondensatoren

(61)

Zusatz zu: —

(62)

Ausscheidung aus: —

(71)

Anmelder:

Robert Bosch GmbH, 7000 Stuttgart

Vertreter gem. § 16 PatG: —

(72)

Als Erfinder benannt:

Krüger, Günther, Dr., 7259 Leonberg

DT 2 135 004

© 1.73 209 884/569

6/70

R. 418
8.7.1971 Pf/Kf

2135004

Anlage zur
Patentanmeldung

ROBERT BOSCH GMBH, 7 Stuttgart (Deutschland)

Verfahren zur Verbesserung von dielektrischen Schichten
für elektrische Nichtelektrolytkondensatoren

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Verbesserung der aus einer Oxidschicht bestehenden, durch anodische Oxydation von Ventilmetallen erzeugten dielektrischen Schicht in elektrischen Nichtelektrolytkondensatoren.

In bekannten Elektrolytkondensatoren wird die durch anodische Oxydation von Ventilmetallen entstehende Oxidschicht als Dielektrikum benutzt. Eine Elektrode des Kondensators besteht aus dem verwendeten Ventilmetall, die andere aus einem leit-

Robert Bosch GmbH
Stuttgart

R. 418 Pf/Kf

fähigen Elektrolyten. Da sich die Leitfähigkeit des Elektrolyten stark mit der Temperatur ändert, zeigen die elektrischen Werte eines solchen Kondensators ebenfalls eine starke Abhängigkeit von der Temperatur. Dieser Nachteil des Elektrolytkondensators wird beseitigt, wenn man die isolierende Oxidschicht anstelle des Elektrolyten mit einem metallischen Leiter als Elektrode belegt.

Dabei ergeben sich jedoch aufgrund der Beschaffenheit der Oxidschichten Beeinträchtigungen der dielektrischen Eigenschaften dieser Schichten, welche sich darin äußern, daß die dielektrische Festigkeit und der Isolationswiderstand geringer werden, was sich in der Herabsetzung der Durchschlagsspannung des Kondensators und in einem erhöhten Reststrom zeigt.

Die dielektrische Oxidschicht ist offenbar mit Fehlstellen behaftet, die die Verschlechterung der dielektrischen Eigenschaften zur Folge haben.

Es ist bekannt, zur Verbesserung der dielektrischen Eigenschaften solcher Oxidschichten diese mit einem dielektrischen, fließfähigen Material zu beschichten, so daß die durch die Fehlstellen in der Oxidschicht verursachten freien Räume aus gefüllt werden (DOS 1 489 120).

Das hat den Nachteil, daß die dielektrische Schicht dicker wird, womit die Kapazität des Kondensators abnimmt; ferner hat man einen Fremdstoff in dem Kondensator, der sich ungünstig auf die Kondensatoreigenschaften auswirken kann. Auch bei einer Mikrominiaturisierung erschwert ein fließfähiger Fremdstoff die Herstellung von elektrischen Bauteilen.

Robert Bosch GmbH
Stuttgart

R. 418 Pi/Kf

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, die Fehlstellen in der dielektrischen Oxidschicht weitestgehend zu beseitigen und auf diese Weise die dielektrischen Eigenschaften der Schicht zu verbessern, ohne einen Fremdstoff anwenden zu müssen.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die dielektrische Oxidschicht in einem Elektrolyten unter Anlegen einer Spannung, die etwa 80 % der Formierspannung entspricht, UV-Strahlung mit einer Wellenlänge $\lambda < 350$ nm bestrahlt wird, bevor auf diese Oxidschicht eine metallische Gegenelektrode aufgebracht wird.

Als Ventilmetalle eignen sich vor allem Al, Ti, Zr, Hf, Nb oder Ta.

Als Trägermaterialien für die Ventilmetalle können mit Vorteil Glas, Dünnschicht-Keramika oder Aluminiumfolien verwendet werden.

Zum Verständnis dieser Lösung muß man zunächst den Prozeß der anodischen Oxydation des Ventilmetalls etwas näher betrachten, was im folgenden am Beispiel des Tantals geschehen soll:

Eine Tantalmetallschicht wird mit einer geeigneten elektrolytisch leitenden wässrigen Lösung in Kontakt gebracht. An die Tantalelektrode wird der positive Pol einer Spannungsquelle gelegt; der negative Pol taucht über einen Platindraht ebenfalls in den Elektrolyten ein. Unter der angelegten Spannung fließt in diesem geschlossenen Kreis ein Strom, der auf der Tantalelektrode die Ausbildung einer Oxidschicht zur Folge hat,

Robert Bosch GmbH
Stuttgart

R. 418 Pf/Kf

und zwar wird diese Schicht umso dicker, je höher die angelegte Spannung ist. In Fig. 1 ist dieser Sachverhalt dargestellt: In Abhängigkeit von der Zeit ist einmal die Spannung und zum anderen der unter dieser Spannung fließende Strom in logarithmischer Darstellung aufgetragen. Man erkennt, daß man die Spannung linear mit der Zeit steigern muß, um einen konstanten Strom in dem Kreis aufrecht zu erhalten. Hält man andererseits die Spannung konstant, so fällt der Strom bei der "Nachformierung" um Zehnerpotenzen ab, ohne zu einer wesentlichen Änderung in der Oxidschichtdicke zu führen. Der verbleibende konstante Reststrom ist ein Elektronenstrom, da er auch über längere Zeit zu keiner sichtbaren Änderung der Oxidschichtdicke führt.

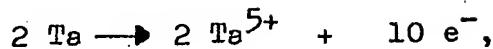
Die Bildung der Oxidschicht läßt sich folgendermaßen beschreiben: Bei einer bestimmten Feldstärke können Tantalionen aus dem Bindungszustand innerhalb der Metallschicht in das Oxid auf Zwischengitterplätze überwechseln. Unter dem Einfluß des elektrischen Feldes wandern sie durch das Oxid zur Grenzfläche Oxid/Elektrolyt und bilden dort weiteres Oxid. Infolge der vergrößerten Schichtdicke wird die Feldstärke innerhalb des Oxides kleiner und damit nimmt die Zahl der wandernden Tantalionen ab, bis praktisch kein weiteres Oxidwachstum mehr stattfindet. Innerhalb des Oxids bleibt ein Konzentrationsgefälle an Tantalionen auf Zwischengitterplätzen zurück, die einen unterschiedlichen "Dotierungsgrad" des Halbleiters Tanteloxid zur Folge haben.

Die Grenzflächenreaktionen bei der Oxidbildung können elektrochemisch folgendermaßen formuliert werden:

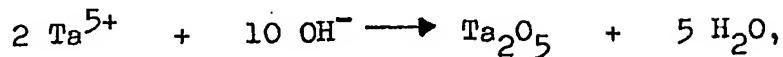
Robert Bosch GmbH
Stuttgart

R. 418 Pf/Kf

an der Tantal-Anode



an der Grenzfläche Oxid/Elektrolyt



an der Pt-Kathode



In der Gesamtreaktion wird das metallische Tantal zu Tantal-oxid oxidiert. Der Sauerstoff wird dabei aus dem Wasser entnommen:



Für einen Elektronenreststrom durch das Oxid hindurch lässt sich entsprechend eine elektrochemische Reaktion angeben:



Läuft in der Grenzfläche Oxid/Elektrolyt eine solche Reaktion ab, dann werden Elektronen in das Oxid abgegeben, während gasförmiger Sauerstoff zurückbleibt.

Bei der anodischen Oxydation wird häufig eine Blasenbildung beobachtet, die somit auch ein sichtbares Kriterium für das Auftreten von Elektronenströmen ist.

An der Platin-Kathode läuft aus Elektroneutralitätsgründen eine analoge Reaktion wie bei der Oxidbildung ab



209884/0569

Robert Bosch GmbH
Stuttgart

R. 418 Pf/Kf

Bestrahlt man eine elektrolytisch kontaktierte Tantaloxid-schicht unter einem von außen angelegten Feld - die Tantal-elektrode ist dabei als Anode gepolt - mit UV-Strahlung einer Wellenlänge $\lambda < 350$ nm, so tritt schon bei einer wesentlich kleineren Feldstärke als der Formierfeldstärke ein Photostrom auf, der nun aus Tantal-Ionen besteht, denn es wird ein weiteres Wachstum der Oxidschicht sichtbar. Den Mechanismus kann man folgendermaßen beschreiben: Während der anodischen Oxydation entsteht ein Konzentrationsgefälle an Tantal-Ionen auf Zwischengitterplätzen. Bei der vorgegebenen Temperatur und mit ihrer thermischen Energieverteilung können diese Ionen ihre Potentialmulden nicht überspringen. Wird ihnen aber bei einer bestimmten Feldstärke eine zusätzliche Energie durch Absorption von UV-Strahlung zugeführt, so können sie ihre Potentialwälle überwinden und im elektrischen Feld zur Grenzfläche Oxid/ Elektrolyt wandern, wo sie eine zusätzliche Oxidschicht bilden. Dadurch wird die Feldstärke kleiner, und es stellt sich ein neuer Gleichgewichtszustand ein, der durch die zusätzliche Energiezufuhr bestimmt ist. Dieses zusätzliche Wachstum der Oxidschicht unter Belichtung tritt lokal sehr unterschiedlich auf und legt daher den Schluß nahe, daß die Oxidschicht bevorzugt an dielektrisch schwachen Stellen weiter-wächst. Es stellt sich unter Belichtung wiederum ein konstan-ter "Reststrom" ein, der auch als reiner Elektronenstrom wie bei der anodischen Oxydation ohne Belichtung anzusprechen ist.

Belegt man eine unter UV-Strahlung nachformierte Oxidschicht nun mit einer Gegenelektrode, beispielsweise aus Gold, so stellt man überraschenderweise eine hervorragende Verbesserung dieser dielektrischen Oxidschicht gegenüber einer nicht nach-formierten fest: Ein auf diese Weise hergestellter, direkt metallisch kontaktierter Nichtelektrolyt/kondensator hat bei einer sehr geringen Oxidschichtdicke von z.B. 250 Å bei einer Formier-

Robert Bosch GmbH
Stuttgart

R. 418 Pf/Kf

spannung von 15 Volt eine sehr hohe spezifische Flächenkapazität von etwa $0,6 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ bei Restströmen von etwa $10 \mu\text{A}/\mu\text{F}$. Die Spannungsfestigkeit liegt bei 75 % der Formierspannung bei Oxidschichten, die bei Spannungen bis 30 Volt formiert werden und bei etwa 50 % der Formierspannung bei Oxidschichten, die bei Spannungen bis 100 Volt formiert werden.

Im folgenden soll das erfindungsgemäße Verfahren an einem Beispiel erläutert werden. Fig. 2 zeigt die Anordnung, mit der das Verfahren durchgeführt wird:

Eine Glasplatte 1 wird nach gründlicher Reinigung mit einer Tantalschicht 2 von $1 \mu\text{m}$ Dicke bedampft. Die Tantalschicht wird mit einem elektrischen Kontakt 3 versehen und in eine Quarzküvette 4 getaucht, die mit $1/10 \text{ n}$ - Natriumtetraboratlösung gefüllt ist. In den Elektrolyten taucht als Gegenelektrode ein Platindraht 5. Zum Herstellen der Tantaloxidschicht wird die Tantalschicht 3 an den positiven Pol, die Platin-elektrode 5 an den negativen Pol einer über ein Potentiometer 6 regelbaren Spannungsquelle 7 gelegt. In dem Stromkreis befinden sich noch ein Amperemeter 8, ein Voltmeter 9 sowie ein Schalter 10. Der Formierprozeß, d.h. die Erzeugung der Tantaloxidschicht 11 wird bei einer Stromdichte von $500 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ durchgeführt. Dabei wird die Spannung allmählich erhöht, bis eine Formierspannung von 100 Volt entsprechend einer Oxidschicht von ca. 1700 \AA erreicht ist. Bei dieser konstant gehaltenen Formierspannung wird nun nachformiert, bis die Stromdichte auf etwa $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ abgefallen ist.

Nun wird mittels des Potentiometers 6 eine Spannung von 80 % der Formierspannung entsprechend 80 Volt eingestellt und die Oxidschicht mit einer Strahlung von 313 nm bestrahlt. Die Bestrahlungseinrichtung besteht aus einer Quecksilberdampf-

Robert Bosch GmbH
Stuttgart

R. 418 Pf/Kf

Hochdrucklampe 12; deren Strahlung durch eine Linse 13 aus Quarzglas parallel gerichtet wird. Aus diesem Strahlenbündel wird mittels einer Blende 14 ein Teilstrahl ausgeblendet und aus diesem durch ein Interferenzfilter 15 die Wellenlänge von 313 nm ausgefiltert. Mit einer weiteren Linse 16 wird das monochromatische Strahlenbündel so weit aufgefächert, daß die gesamte Tantaloxidfläche 11 überstrichen wird. Der Betrahlungsvorgang dauert 30 Minuten. In dieser Zeit wächst die Oxidschicht bevorzugt an den Fehlstellen weiter und beseitigt diese weitestgehend, so daß eine im Sinne der dielektrischen Eigenschaften nahezu fehlerfreie Tantaloxidschicht resultiert.

Nach dem Spülen und Trocknen der beschichteten Glasplatte 1 wird als letzte Verfahrensstufe auf die Tantaloxidschicht 11 eine Goldschicht von etwa 0,1 µm Dicke als Gegenelektrode aufgedampft. Um bei den Kontaktierungen die Gefahr von elektrischen Kurzschlüssen am Übergangsrand von der Gegenelektrode auf die Tantal/Tantaloxidschicht zu vermeiden, werden in einem vorgesetzten Formierprozeß die Ränder der Tantalschicht mit einer dickeren Oxidschicht versehen, so daß die als Gegenelektrode aufgedampfte Goldschicht mit Sicherheit nicht mit der Tantalschicht in Berührung kommen kann.

Robert Bosch GmbH
Stuttgart

R. 418 Pf/Kf
8.7.1971

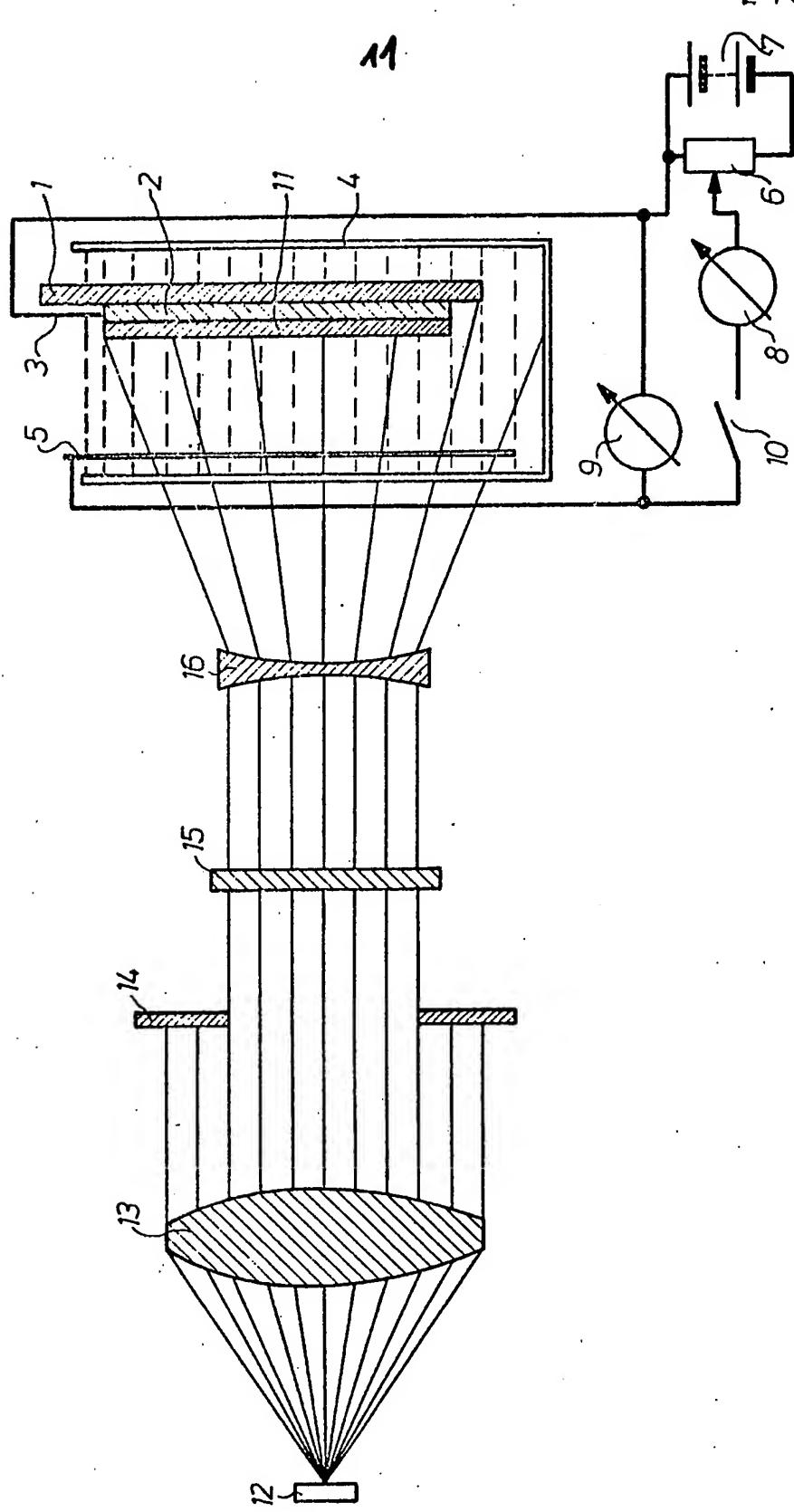
Ansprüche

1. Verfahren zur Verbesserung einer durch anodische Oxydation von Ventilmetallen erzeugten dielektrischen Schicht in elektrischen Nichtelektrolytkondensatoren, dadurch gekennzeichnet, daß die dielektrische Oxidschicht in einem Elektrolyten unter Anlegen einer Spannung, die etwa 80 % der Formierspannung entspricht, mit UV-Strahlung mit einer Wellenlänge $\lambda < 365$ nm bestrahlt wird, bevor auf diese Oxidschicht eine metallische Gegenelektrode aufgebracht wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Ventilmetalle Al, Ti, Zr, Hf, Nb oder Ta verwendet werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Trägermaterialien für die Ventilmetalle Glas, Dünnschicht-Keramika oder Aluminiumfolien verwendet werden.

209884/0569

218 10-03 AT 14.07.71 OT 25.01.73

Fig. 2

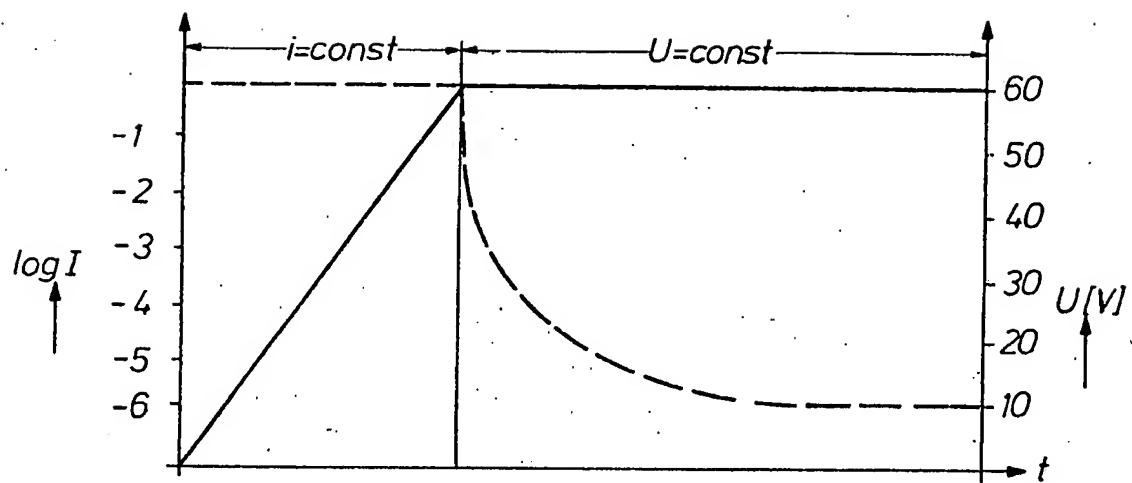


209884/0569

2135004

10

Fig. 1



209884/0569

6.7.71